



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

STUDIUM PŘÍPRAVY KERAMICKÝCH MEMBRÁN

STUDY OF PREPARATION OF CERAMIC MEMBRANES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MICHAELA MATĚJKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. EVA BARTONÍČKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2010/11

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Michaela Matějková

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Studium přípravy keramických membrán

v anglickém jazyce:

Study of preparation of ceramic membranes

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem práce je popsat proces přípravy keramických materiálů, jejich zhutnění a tepelného zpracování v keramickou membránu použitelnou pro další testování (např. elektrických a katalytických vlastností).

Cíle bakalářské práce:

1. Literární rešerše týkající se problematiky selektivních keramických membrán
2. Syntéza vybraného oxidového systému
3. Tvarování a slinování připraveného keramického prášku
4. Keramografická analýza připravených membrán



Seznam odborné literatury:

1. D.W. Richardson; Modern Ceramics Engineering, Marcel Dekker, 270 Madison Avenue, 10016 New York (1992)
2. W.D. Kingsley, H.K. Bowen, D.R. Uhlman; Introduction to Ceramics, Second Edition; John Wiley Inc., New York, Chichester, Toronto (1976)
3. W. Vielstick, A.Lamen, H.A. Gasteiger; Fundamentals of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Application, Volume 1: Fundamentals and Survey of Systems; John Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, England (2009)
4. Kang Li; Ceramic membranes for separation and reaction, John Wiley and Sons, Ins, New York (2007)
5. www.sciencedirect.com; www.webofscience.com


Vedoucí bakalářské práce: Ing. Eva Bartoníčková, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/11.

V Brně, dne 2.12.2010

L.S.




prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu


prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan

ABSTRAKT

V bakalářské práci byla vypracována literární rešerše zabývající se přípravou keramických membrán vhodných pro energetické aplikace (membránové reaktory, palivové články) a materiálů vhodných pro jejich přípravu. Na základě literární rešerše byla provedena polymerační glycinová syntéza vybraných keramických materiálů. Jako výchozí materiál byly zvoleny zirkonáty (*Ba-Zr-O*), které byly dopovány cerem, železem, hliníkem a manganem. Výsledné připravené prášky byly dále zpracovány na tuhé membrány pomocí uniaxálního lisování a slinování (relativní hustota těles až 93% t. h.). Poté byl studován vliv dopantů na vlastnosti (jako fázové složení, morfologie prášků a mikrostruktura keramik) připravených prášků i keramických membrán. K vyhodnocení byla použita rentgenová analýza, rastrovací elektronová mikroskopie, analýza specifického měrného povrchu a simultánní termická analýza.

ABSTRACT

In this bachelor thesis the literature retrieval concerning the preparation of ceramic membranes suitable for power applications (membrane reactors, fuel cells) and materials suitable for their preparation, was summarised. Based on that literature retrieval the glycine-nitrate syntheses of selected ceramic materials were performed. As starting material was chosen zirconate structure (*Zr-Ba-O*), which was doped by cerium, iron, aluminium and manganese ions. The resulting powders were further processed to solid membranes by uniaxial pressing and sintering (density of sintered bodies about 93 % t. d.). Then the influence of dopants on the properties of the powders and ceramic membranes were studied. The evaluation of properties (as phase composition, powders morphology and microstructure of ceramic bodies) was performed by x-ray analysis, scanning electron microscopy, a specific surface analysis and simultaneous thermal analysis.

KLÍČOVÁ SLOVA

Perovskity, zirkonáty, polymerační glycinová syntéza, rentgenová difrakční analýza, rastrovací elektronová mikroskopie

KEYWORDS

Perovskites, zirconates, glycine-nitrate synthesis, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy

MATĚJKOVÁ, M. *Studium přípravy keramických membrán*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 35s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Eva Bartoníčková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně, s využitím literatury a podkladů na základě konzultací a pod vedením vedoucí bakalářské práce. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně 27. května 2011



.....

podpis

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat vedoucí mé bakalářské práce Ing. Evě Bartoníčkové, Ph.D za odborné vedení a pomoc při vypracování této bakalářské práce. Dále děkuji pracovníkům Oboru keramiky na Ústavu materiálových věd a inženýrství, VUT FSI Brno.

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	CÍLE PRÁCE.....	2
3	LITERÁRNÍ PŘEHLED ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	3
3.1	Keramické membrány	3
3.2	Perovskitové materiály	5
3.2.1	Zirkonáty	6
3.2.2	Keramické vodíkové membrány	7
3.3	Příprava keramických membrán	8
3.3.1	Příprava prášků.....	8
3.3.2	Tvarování keramických prášků	10
3.3.3	Proces slinování	11
3.4	Studium výsledných membrán	12
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	13
4.1	Použité materiály.....	13
4.2	Syntéza keramických prášků	13
4.3	Analýza prášků	14
4.4	Příprava tuhé membrány.....	15
4.5	Tepelné zpracování vylisovaných těles.....	15
4.6	Charakterizace připravených membrán	16
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	17
5.1	Charakteristiky keramických prášků	17
5.2	Charakterizace keramických dopovaných prášků	19
5.3	Charakterizace keramických membrán	26
6	ZÁVĚR	29
7	SEZNAM LITERATURY	30
8	SEZNAM ZKRATEK.....	32

1 ÚVOD

Membrány obecně jsou v současné době používány pro řadu aplikačních procesů, včetně ultrafiltrace, odsolování, plynové separace, biochemických reakcí atd. Výhodou keramických membrán, oproti ostatním typům membrán, je v jejich možném použití i v prostředí zásaditém nebo kyselém, redukčním i oxidačním a zejména v provozu s vysokými teplotami.

Keramické materiály hrají velice důležitou roli při hledání alternativních zdrojů energie. Důvodem je snaha snížení spotřeby nákladů na výrobu energie a klesající zásoby fosilních paliv. Jednou z velmi rozvíjejících se oblastí výzkumu jsou vysokoteplotní palivové články a membránové reaktory založené na keramických materiálech, které využívají energie chemických reakcí na výrobu elektřiny. Hlavní výhodou použití keramických palivových článků nebo keramických membrán je, že při výrobě elektrické energie neznečišťují ovzduší. Jedná se tedy o ekologicky přijatelné zdroje.

Téma hledání alternativních zdrojů je v současné době velmi aktuální. Proto studie alternativních keramických materiálů na bázi perovskitů bude předmětem této bakalářské práce.

2 CÍLE PRÁCE

Cílem práce je připravení keramických prášků glycinovou polymerační metodou, jejich zanalyzování a zpracování pro zhotovení keramické membrány, u které dále budou studovány její vlastnosti.

Dílčí cíle práce:

1. Literární rešerše týkající se problematiky selektivních keramických membrán
2. Syntéza vybraného oxidového systému
3. Tvarování a slinování připraveného keramického prášku
4. Keramografická analýza připravených membrán

3 LITERÁRNÍ PŘEHLED ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 Keramické membrány

Membránu můžeme obecně definovat jako selektivní bariéru mezi dvěma prostředími umožňující transport vybraných částic [1]. Základem je dokonalé oddělení produktu od příměsí, při co nejnížší spotřebě energie.

Podle chemického složení rozdělujeme membrány na organické (polymerní) a anorganické (keramické). Struktura membrán může být isotropní, asymetrická a kompozitní. *Isotropní* (symetrické) mají homogenní strukturu a mohou být porézní a neporézní. *Asymetrické* mají velmi tenkou aktivní vrstvu, která propůjčuje membráně její separační vlastnosti. *Kompozitní* jsou složeny z více vrstev různých materiálů, které plní rozdílné funkce [2].

Mezi nejdůležitější vlastnosti keramických membrán patří elektrická vodivost, selektivita a propustnost. Selektivitu, účinnost rozdělení transportovaných částic, určuje charakter použitého materiálu a dokonalost výroby membrány. Propustnost, tj. množství převedené látky, určuje společně s velikostí hnací síly výkonnost celého procesu [2].

U keramických materiálů založených na oxidové struktuře se může vyskytovat elektronová, iontová a smíšená (iontově-elektronová) vodivost [3]. Pouze keramické materiály se smíšenou vodivostí umožňují konstrukci pasivních iontových membrán, které jsou selektivně propustné pro určitý typ iontů (O^{2-} , H^+).

Připravit keramický materiál s co nejvyšší iontovou či smíšenou vodivostí při co nejnížší teplotě je jedním z nejdůležitějších cílů současného výzkumu [4].

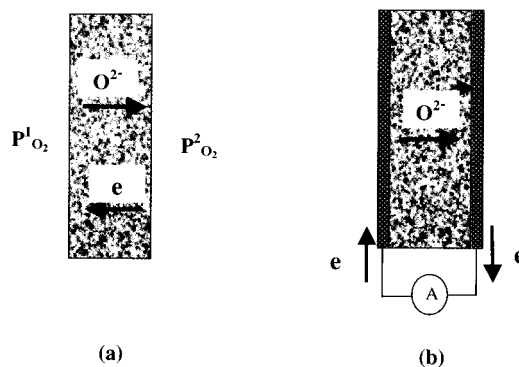
O použití vodivých keramických materiálů rozhoduje typ vodivosti. Pro pevné elektrolyty je vyžadována především iontová vodivost, pro ostatní aplikace jsou vhodnější materiály se smíšenou vodivostí [4, 5].

Iontová vodivost

Struktura iontových krystalických látek je tvořena kladnými a zápornými ionty. Tyto ionty se přirozeně nemohou pohybovat [3]. Pro pohyb iontů je nutná přítomnost bodových defektů (vakancí) nebo chyb v krystalové mřížce [3, 4].

Jedním z mechanismů iontové vodivosti je migrace vakancí. Jedná se o Schottkyho poruchu, při které se vyskytne vakance na místě kationtu i aniontu, které vystoupily na povrch.

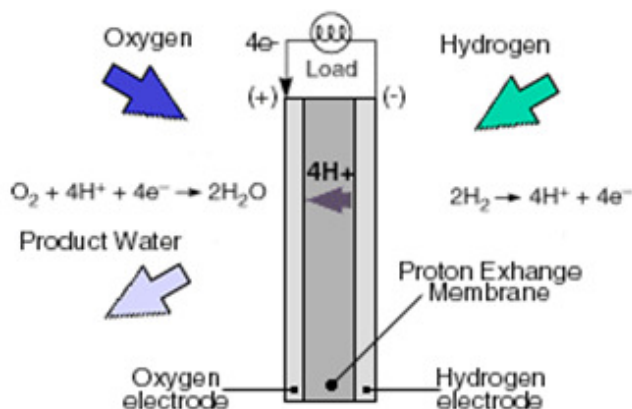
Dalším způsob pohybu iontů je vytvoření Frenkelovy poruchy. Dochází k přesunu kationtu nebo aniontu do intersticiální polohy a tím k uvolnění jejich místa za vzniku vakance. Elektrokeraické materiály s iontovou vodivostí mají hlavní uplatnění ve vysokoteplotních palivových článcích, elektrochemických membránových vysokoteplotních reaktorech, membránových reaktorech pro výrobu syntézního plynu či vodíku a na kyslíkových pumpách (Obr. 3.1) [4, 5, 6].



Obr. 3.1 Schéma keramické membrány a) membrána se smíšenou vodivostí, b) kyslíková pumpa [8]

Vedle keramických membrán jsou využívány i membrány založené na polymerní matrici, které byly vyráběny z přírodních polymerů. Dnes se více uplatňují syntetické polymery s iontovou vodivostí (např. polyamid, polyethersulfon) [2].

Důležité uplatnění polymerních membrán je mimo jiné i v technologii palivových článků. Polymerní elektrolytické membrány (PEM), také známé jako protonové vodíkové membrány, které mají vést protony a nemají být propustné pro plyny jako je kyslík a vodík. PEM patří mezi slibné kandidáty pro nahrazení benzinových a naftových motorů s vnitřním spalováním [10, 11].



Obr. 3.2 Schéma polymerního palivového článku [21]

Reakce v palivovém článku:



Pro výrobu keramických membrán se používají oxidy hliníku, zirkonu a titanu, silikáty, karbidy, zeolity a další materiály, které mají požadované vlastnosti, zejména vhodné elektrické a mechanické (vynikají pevností a odolností).

Keramické membrány se od polymerních liší vysokou chemickou, fyzikální a tepelnou stabilitou. Vyrží vysoké provozní tlaky, až 10 bar (145 psi) a extrémní pH (0 až 14), což způsobuje, že tyto membrány jsou vhodné pro mnoho aplikací, kde polymerní a ostatní anorganické membrány nelze použít [7, 8].

Na Obr. 3.3 je uveden příklad keramických membrán trubkovitého tvaru využívaných ve mnoha průmyslových procesech.



Obr. 3.3 Keramické membrány [9]

Smíšená vodivost

Vysokoteplotní iontové membrány jsou obvykle tvořeny keramickými materiály se smíšenou vodivostí. Nejčastěji vedou elektrický proud současně oxidové ionty a elektrony nebo protony a díry, což se projeví vysokou objemovou difúzí oxidových iontů a protonů, resp. difúzním tokem kyslíku a vodíku [5]. Ionty a elektrony (díry) migrují membránou současně, proto není nutný vnější elektrický obvod. K separaci plynů dochází na základě rozdílů chemických potenciálů (potažmo parciálních tlaků plynů) na obou stranách membrány. Mnoho elektrokeramických materiálů se smíšenou vodivostí má perovskitovou strukturu [5].

3.2 Perovskitové materiály

Perovskitová struktura se často objevuje u elektrokeramických materiálů se smíšenou vodivostí. Obecně se perovskity popisují vzorcem ABO_3 . Systém ABO_3 se skládá z kationtu A, který může například být alkalický kov nebo kov alkalických zemin a z kationtu B, kterým je přechodový kov, který má schopnost existovat ve více oxidačních stavech [23].

Ideální krystalová struktura perovsitů je zobrazena na Obr. 3.4, jedná se o kubickou prostorovou mřížku. Mřížka perovsitů může být za pokojové teploty tetragonální, orthorombická nebo romboedrická, ale po zahřátí nad Currieho bod vzniká kubická struktura [23,24]. Podmínka vzniku perovskitové struktury může být popsána pomocí tzv. Goldschmidtova tolerančního faktoru [16]:

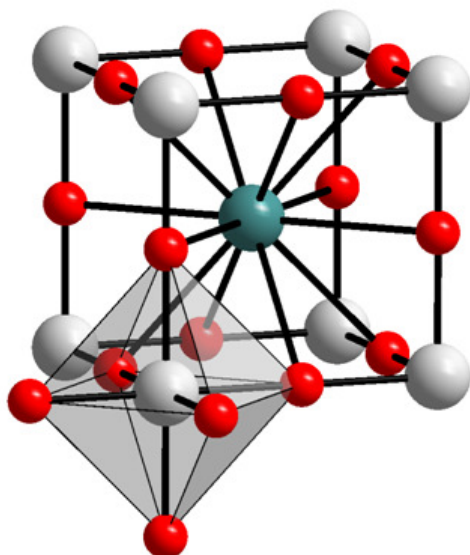
$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2 \cdot (r_B + r_O)}}, \quad (4)$$

kde r_A a r_B jsou iontové poloměry kationtů A a B, r_O je iontový poloměr kyslíkového aniontu. Pro kubickou strukturu se parametr t pohybuje v rozmezí 0,75 - 1,0.

U perovskitů mohou v krystalové struktuře nastat variace v uspořádání z důvodu nestechiometrie v jejich strukturách. Nestechiometrie mohou nastat kyslíkové a aniontové.

U *kyslíkové nestechiometrie*, nazývané také jako aniontová, dojde ke změně počtu aniontů u kyslíku. Může nastat přebytkový stav kyslíku ($\text{ABO}_{3+\delta}$), kdy se počet aniontů zvýší, nebo naopak nedostatečný stav kyslíku ($\text{ABO}_{3-\delta}$) [25].

Kationtová nestechiometrie je doprovázena vznikem vakancí. U kationtů A i B může docházet ke vzniku vakancí, ale z termodynamického hlediska v poloze B nejsou pravděpodobné. Kationtová nestechiometrie se vyskytuje podstatně méně než kyslíková.



Obr. 3.4 Ideální kubická perovskitová struktura [20]

3.2.1 Zirkonáty

Na základě podkladů z literatury věnující se perovskitovým materiálům s protonovou vodivostí byly zirkonáty často uváděny jako vhodný materiál pro přípravu keramických membrán. Zirkonáty (jejich obecný vzorec je $\text{AZrO}_{3-\delta}$; kde A = Ba, Sr, aj) jsou chemicky stabilní, ale mají nižší protonovou vodivost a propustnost vodíku než například ceráty. Kombinací zirkonátů a cerátů získáme také chemicky stabilní materiály, ale už s dobrou propustností vodíku a vyšší vodivostí. Pro zvýšení propustnosti vodíku se používají kovovo-keramické kompozitní membrány. Základem jsou zirkonáty nebo kombinace cerátů a zirkonátů s kovy např. niklu nebo palladia. Důležitým předpokladem pro propustnost vodíku je vhodná smíšená vodivost. Například přítomnost niklu zvýší propustnost vodíku, tím že zvýší protonovou vodivost a rychlost výměny při reakci mezi pevnou a plynnou fází na obou stranách membrány [27, 28, 29].

Pro přípravu těchto keramických materiálů se používají zejména dvě metody. První metoda je vysokoteplotní reakce v tuhé fázi a druhá metoda je tzv. citrátová metoda. Výhodou těchto chemických polymeračních syntéz je homogenní a čistší produkt s menší velikostí částic než můžeme získat z vysokoteplotní reakce v tuhé fázi [22, 29].

3.2.2 Keramické vodíkové membrány

Membrány používané k získání vodíku se obecně dělí na porézní a tuhé (neporézní). U některých typů membrán závisí její propustnost na pórovitosti membrány. Čím poréznější bude membrána, tím vyšší bude propustnost [26].

Tuhé anorganické membrány

Některé tuhé materiály, jako například Pd a jeho slitiny, Pt, V, Ta, Nb na Al_2O_3 či ZrO_2 substrátu a SiO_2 keramické membrány vykazují významné hodnoty pro propustnost vodíku. V těchto membránách plyny procházejí díky difúznímu mechanismu. Především palladium má velmi dobrou selektivitu vůči vodíku. Rozdíl mezi tuhou keramickou membránou a membránou na bázi palladia je, že vodík u keramických membrán difunduje v molekulární podobě, zatímco u keramických membrán dochází k elektrochemické reakci. Ostatní kovy, jako jsou vanad, tantal a niob, snižují propustnost vodíku s rostoucí teplotou, a proto nejsou komerčně využívány [26].

Keramické membrány ukazují jiný druh mechanismu, tzv. elektrochemické čerpání. Hnací sílu poskytuje gradient elektrického potenciálu (migrace iontů O^{2-} , H^+) z prostředí o vyšším potenciálu do prostředí s nižším potenciálem. U perovskitů se smíšenou vodivostí je hnací silou parciální tlak kyslíku (vodíku) [26].

Kompozitní membrány

Existují dva typy membrán pro výrobu velmi čistého vodíku, vícevrstvé a samonosné tenké. Hlavním cílem je, aby Pd-membrána byla co nejtenčí. Čím tenčí bude membrána, tím se zvýší tok vodíku, a tedy dojde i k celkovému snížení nákladů [26].

Samonosné membrány založené pouze na kovovém paladiu jsou schopny absorbovat asi 600-ti násobek objemu vodíku za pokojové teploty. To je výhodou, ale i nevýhodou, protože materiál za pokojové teploty křehne a může dojít ke vzniku mikro-trhlin. Vysoké náklady omezují používání Pd-membrán ve velkém rozsahu pro průmyslové využití. Proto se silně rozvíjí výroba nepalladiových membrán nebo membrán s nízkým obsahem palladia [26].

Vícevrstvé membrány jsou složeny z jedné nebo více tenkých, hustých, vysoce selektivních membránových materiálů. Porézní membrány, které mají nízkou selektivitu vodíku, se používají jako podklad pro velmi tenké filmy selektivního kovu. Další možností vyrábění hustých kompozitních membrán je spékání kovových prášků (Pd, Pt, Nb, Ta, Ti, V, Zr a jejich slitiny) vysoce propustných pro vodík s prášky, které propustné pro vodík nejsou a mají poskytovat mechanickou podporu. Výhodou kompozitních membrán je, že se může snížit tloušťka Pd-membrán. Pro Pd-membrány se používají jako podpora nejenom keramicky inertní materiály, ale i nerezové oceli, protože jejich mechanická odolnost a teplotní roztažnost je blízko palladia. Při vysokých teplotách u těchto kompozitních membrán může dojít ke snížení propustnosti vodíku [26].

3.3 Příprava keramických membrán

Příprava keramických membrán zahrnuje několik kroků:

- a) Příprava keramického prášku
- b) Tvarování keramických prášků do membrány s určitým tvarem (disky, monolity, trubky aj.)
- c) Slinovací proces
- d) Úprava tuhých membrán do přesných tvarů a rozměrů vhodných pro testování elektrických a transportních vlastností (řezání, broušení, leštění)

3.3.1 Příprava prášků

Existuje velké množství metod pro syntézu keramický prášků. Základní rozdělení přípravy prášků je na metody tzv. suchou nebo mokrou cestou.

Příprava prášků suchou cestou

Vysokoteplotní reakce v tuhé fázi („Solid state reaction“) má difúzní charakter, proto při jejím průběhu je potřeba vysoké teplota, která způsobuje nekontrolovatelný růst zrn. Výhodou této metody je její jednoduchost, časová nenáročnost a levnější náklady [13].

Jako reaktanty pro tuto syntézu používáme uhličitany, hydroxidy a oxidy příslušných iontů. Reaktanty rozelemele v mlecím zařízení (attritor, kulový planetový mlýn) spolu s disperzním médiem, (př. aceton nebo ethanol). Po mletí se odstraní mlecí kuličky a homogenní směs se vysuší. Zhomogenizovaná směs je dále podrobena vysokoteplotní reakci [13].

Příprava prášku mokrou cestou

Syntézy vyrobené následujícími metodami mají vysokou čistotu, malou velikost částic, kontrolovatelné složení a chemickou homogenitu. V některých případech se ale jedná o finančně nákladnější metody než v případě suché cesty. Metody pracující na principu mokré cesty lze rozdělit na dvě základní skupiny:

Metody založené na odpaření rozpouštědla

U *sušení rozprašováním („Spray Drying“)* je roztok po kapičkách rozprašován do sušící komory, kde dochází k odpařování vody. Sušící medium je obvykle horký vzduch. Můžeme se setkat s několika druhy rozprašovačů, jako jsou například rotační, tlakové a pneumatické. Roztoky u sušení rozprašováním jsou obvykle vodné roztoky kovových solí. Sírany, dusičnany a chloridy jsou často používány z důvodu jejich vysoké rozpustnosti ve vodě. Míru odpaření vody z jednotlivých kapek ovlivňuje teplota a průtok horkého vzduchu, ale i konstrukce komory. Velikost kapek, koncentrace a složení kovových solí má vliv na primární velikost částic a morfologii aglomerátů [13].

Sprejová pyrolýza („Spray Pyrolysis“) je metoda, při které se roztok převede na aerosol, který je vstříknut do komory o teplotě cca 1000°C, kde dojde k odpaření rozpouštědla z kapek a vytvoří se pevné částice. Pevné částice jsou dále zahřívány, aby došlo k vytvoření požadované fáze. Velikost částic je závislá na koncentraci roztoku [13].

Při *vymrazování („Freeze drying“)* je roztok pomocí trysky rozprášen do studené lázně nemísitelných kapalin, jako je hexan či suchý led nebo přímo do tekutého dusíku. Zmrazené kapky jsou poté umístěny do chlazené vakuové komory a rozpouštědlo je odstraněno působením vakua. Výhoda této metody je, že touto technikou získáme kulové aglomeráty jemných primárních částic. Velikost primárních částic se pohybuje v rozmezí 10 - 500 nm [13].

Polymerační syntézy

Sol-gel metoda se používá pro přípravu anorganických oxidových materiálů a dále pro syntézu organicko-anorganických kompozitních materiálů se žádanými vlastnostmi, jako je tvrdost, transparentnost, chemická stálost a teplotní odolnost. Je nejpoužívanější pro výrobu tenkých vrstev povlaků, vláken a také na výrobu velmi jemných prášků pro speciální keramiku. Principem metody je příprava koloidní suspenze (solu), která je hydrolytickými a polykondezačními reakcemi převedena na viskózní gel a následně na pevný materiál [10, 13, 15].

U *pechiniho metody* je vodný roztok vhodných solí smíchán s α -hydroxykarboxylovou kyselinou, jako je např. kyselina citrónová. Ta je velmi používána díky své vysoké stabilitě ve srovnání s většinou kyselin. Ve vzniklé sloučenině při zahřátí s polyhydroxylovým alkoholem dojde k polyesterifikaci a k odstranění nadbytečné vody a vzniku transparentního gelu, který je spálen na popel. Popel obsahující prekursor produktu je dále podroben vysokoteplotní reakci v tuhé fázi [13].

Polymerační glycinová syntéza je spalovací metoda pro přípravu keramických prášků. Vysoce viskózní hmota je vytvořena odpařováním roztoku dusičnanů kovů a glycinu. Glycin tvoří komplexy s ionty kovů v roztoku. Pokud je roztok dokonale rozpuštěn je zahříván a dochází k odpařování vody, až roztok postupně gelovatí. Stálé zahřívání roztoku (gelu) na dostatečné teplotě způsobí vzplanutí. Vzniklý popel je poté dále zpracován. Na intenzitu vzplanutí, hoření a na výsledné vlastnosti má především vliv molární poměr glycinu a dusičnanů (GNP). Největší teplota plamene obvykle získaná u GNP, která odpovídá úplnému spálení, produkuje H_2O , CO_2 a N_2 jako odpadní plyny bez potřebného vzdušného kyslíku. GNP, který odpovídá dokonalému spálení je označován jako stechiometrický poměr. Pro produkt, ve kterém mají kationty kovů stejné valence v prekursoru dusičnanů jako v produkovaném oxidu, může být použit molární poměr GNP 5/9 [12, 13].

3.3.2 Tvarování keramických prášků

Požadavky při tvarování keramik jsou především dosažení homogenní struktury, minimální velikost defektů v keramickém polotovaru (trhliny, deformace, bubliny) a co nejmenší opracování slinutého dílu [4].

Mokrý tvarování

Při mokrému tvarování se suspenze odlévá do forem za pokojové teploty.

Suspenzní lití („*Slip casting*“) je jedno z nejpoužívanějších metod, nevýhodou je delší část přípravy. Suspenze se nalije do porézní formy, voda ze suspenze se extrahuje do pórů. Na povrchu formy se postupně vytváří polotvrdá vrstva, až do doby, kdy se dosáhne požadované šířky keramického materiálu. Při sušení se materiál obvykle smrští a tím ho snadno vyjmeme z formy [13].

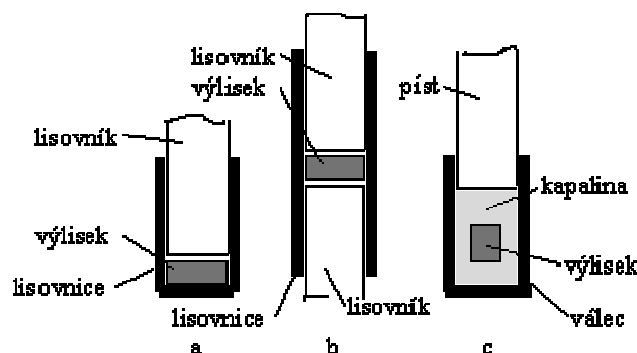
Další metodou pro výrobu tenkých keramických membrán je tzv. „*Tape casting*“. Keramická suspenze je nanášena na povrch odvíjeného papírového pásu. Tenké keramické plátky se používají jako nosné destičky pro elektrotechniku nebo jako dielektrika u kondenzátorů [4,8].

Metoda gelového lití („*Gel Casting*“) je založena na polymeraci monomerů in-situ v keramické suspenzi za vzniku pevné gelové struktury. Gelace nastává po přidání iniciátoru, který iniciuje polymeraci monomerů [17].

Suchý tvarování

Keramický prášek se do požadovaného tvaru tvaruje pod tlakem. Prášek je umístěn ve formě a po přidání aditiv je stlačován jednoosým nebo izostatickým lisem.

U *jednostranného lisování* dochází k nestejněměrnému zhutnění materiálu (viz Obr.3.5). Při otěru formy může dojít ke vzniku trhlin na polotovaru. Problém s nestejněměrným zhutněním materiálu částečně odstraní *oboustranné lisování*. Zhutnění v místech přímého působení lisovnicku je větší než zhutnění uprostřed výlisku. Při *izostatickém lisování* působí tlak kapaliny ze všech stran na prášek, který je uložen v gumovém pouzdře. Nevýhodou této metody je tvarová nepřesnost výrobku [4].



Obr. 3.5 Schéma lisování: a) jednostranné lisování, b) oboustranné lisování, c) izostatické lisování [19]

Plastické tvarování

U plastického tvarování dochází k tvarování keramického prášku a příměsí za pomoci tlaku. Tyto směsi můžeme získat ze systémů obsahujících jíly, které jsou smíchány s vodou a s malým množstvím smáčedla a lubrikantu. V systémech, kde se nevyskytují jíly (čisté oxidy, karbidy a nitridy) je místo vody přidáno pojivo, nebo je keramický prášek smíchán s vodou či jinými kapalinami, které poskytují dostatečnou plasticitu. Pro tvarování je potřeba přibližně 25 až 50 obj. % organických přísad [4, 18].

Vytlačování je velmi produktivní metoda, která se používá zejména pro tvarování velkých výrobků, ale i pro drobné výrobky. Principem metody je protlačování pasty pomocí tvarovací trysky. Jedná se o levnou metodu s vysokou produktivitou [4, 8].

3.3.3 Proces slinování

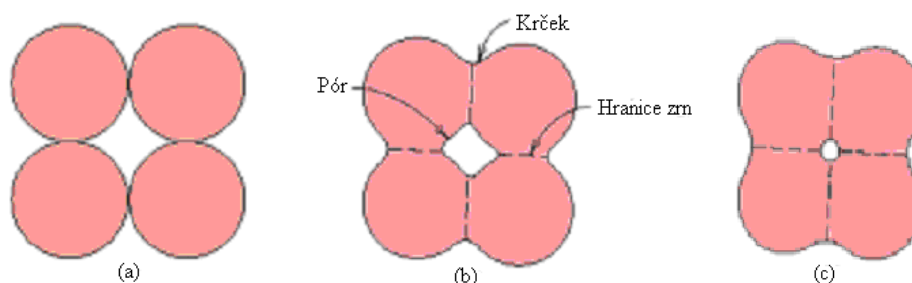
Slinování je zhutňování předpřipraveného (nejčastěji vylisovaného) keramického tělesa při vysokých teplotách. Drobné částice se spojují a dochází k poklesu porosity a to vede ke smrštění slinované části. Hnací silou je snižování povrchové energie systému, kdy je energeticky náročné rozhraní plynná fáze - pevná fáze nahrazováno energeticky příznivějším rozhraním pevná fáze - pevná fáze. Slinování probíhá třístupňovým mechanismem vakanční difúze [4, 13, 17].

První fáze slinování zahrnuje přeuspořádání částic a vytváření tzv. krčků při vzájemném kontaktu mezi každou částicí. Hranice zrn se natáčejí, aby dosáhly co nejvíce vzájemných bodů, a pórovitost klesá. V první fázi je dosahováno zhutnění do ~65% teoretické hustoty [2, 3, 4].

Ve *druhé fázi slinování* dochází ke zvětšování krčků mezi částicemi a k snížení porosity. Keramické těleso se výrazně smršťuje a vytváří se otevřená pórovitost. Relativní hustota se pohybuje v rozmezí ~65-90% [4, 13, 17].

Třetí fáze slinování dokončuje slinovací proces, kdy se póry postupně uzavírají a to pomocí např. vakanční difúze po hranicích zrn. Keramické těleso se už výrazně nesmršťuje a nastává tzv. uzavřená pórovitost. Relativní hustota se pohybuje od ~90% [4, 13, 17].

Jednotlivé fáze jsou ukázány na Obr. 3.6. Čím vyšší je teplota a doba slinování, tím hrubší je potom výsledná mikrostruktura slinutého tělesa [13].



Obr. 3.6 Schéma slinování: a) první fáze, b) druhá fáze, c) třetí fáze [14]

3.4 Studium výsledných membrán

Obecně jsou pro membrány důležitými vlastnostmi propustnost a selektivita. U porézních membrán závisí tyto vlastnosti na tloušťce membrány nebo jednotlivých vrstev, velikosti a tvaru pórů, hustotě membrány a povrchové pórovitosti, zatímco u tuhých keramických membrán na krystalové struktuře a na specifických vlastnostech pronikání plynů [8].

Mikrostruktura membrány je zjišťována vizuálně pomocí optické nebo elektronové mikroskopie, které nám poskytnou informace o drsnosti povrchu, zrnitosti povrchu, tloušťce membrány. Propustnost je studována pomocí měření pronikání kapaliny nebo plynu membránou [8].

K získání celkové vodivosti materiálu se nejčastěji používá tzv. čtyřbodová metoda měření celkové vodivosti v závislosti na čase, teplotě a parciálním tlaku kyslíku (vodíku) v dusíku. Měření celkové vodivosti membrán v závislosti na teplotě za použití blokovací elektrody může poskytnout i informace o iontové vodivosti.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály

Seznam výchozích chemických sloučenin použitých pro přípravu keramických prášků:

Ba(NO₃)₂ - LachNer (p.a.)

ZrO(NO₃)₂·2H₂O - Laboratorní výroba (95,3%)

Ce(NO₃)₂ - Laboratorní výroba (99,9%)

Al(NO₃)₃·9H₂O - Sigma Aldrich (p.a.)

Fe(NO₃)₃·9H₂O - Sigma Aldrich (p.a.)

MnN₂O₆·4H₂O - Sigma Aldrich (p.a.)

Glycin - LachNer (p.a.)

4.2 Syntéza keramických prášků

Příprava níže uvedených syntéz byla prováděna polymerační glycinovou syntézou. Označení jednotlivých syntéz spolu s použitým množstvím prášků je uvedeno v Tabulce 4.1.

Tabulka 4.1 Označení syntéz a navážky použitých prášků

Označení syntézy	Předpokládané složení	Ba(NO ₃) ₂ [g]	BaCl ₂ [g]	ZrO(NO ₃) ₂ [g]	Ce(NO ₃) ₂ [g]	Fe(NO ₃) ₃ [g]	Al(NO ₃) ₃ [g]	MnN ₂ O ₆ [g]	(NH ₄)NO ₃ [g]
E166	BaZrO ₃	18,9	-	17,68	-	-	-	-	-
E167	BaZrO ₃	18,9	-	17,68	-	-	-	-	-
E171	BaZrO ₃	-	17,66	17,68	-	-	-	-	11,57
E172	BaZr _{0,7} Ce _{0,3} O ₃	17,95	-	11,77	8,96	-	-	-	-
E168	BaZr _{0,7} Ce _{0,2} Fe _{0,1} O ₃	18,53	-	12,15	6,17	2,86	-	-	-
E169	BaZr _{0,7} Ce _{0,2} Al _{0,1} O _{2,95}	18,74	-	12,28	6,24	-	2,69	-	-
E170	BaZr _{0,7} Ce _{0,2} Mn _{0,1} O ₃	18,48	-	12,11	6,15	-	-	1,77	-

Tabulka 4.2 Poměr a množství glycinu v syntézách

Syntéza	GNP	Glycin [g]
E166	1	32,56
E167	5/9	18,09
E171	5/9	32,56
E172	5/9	17,19
E168	5/9	17,45
E169	5/9	17,79
E170	5/9	17,69

Polymerační glycinová syntéza

Dusičnany (i chlorid), použity pro tuto syntézu jsou uvedeny v Tabulce 4.1, kde je zaznamenáno i potřebné množství. Dusičnany a potřebné množství glycinu (Tabulka 4.2) byly postupně rozpuštěny ve 250 ml deionizované vody. Aby se dosáhlo potřebné homogenity, bylo nutné roztok intenzivně míchat po dobu dvou hodin. Poté byl roztok umístěn do skleněného válce a zahříván na teplotě 225°C.

Vysokoteplotní reakce v tuhé fázi

Popel, který byl získaný předchozím spálením roztoku, byl rozemlet v hmoždíři a připraven k vysokoteplotní reakci v tuhé fázi. Reakce byla provedena při teplotě 900°C po dobu 8 hodin. Nárůst teploty byl nastaven na 100°C za hodinu. Po vyjmutí z pece a vychladnutí byl prášek pomlet a připraven k dalšímu zpracování.

4.3 Analýza prášků

Před zpracováním bylo u prášků provedeno několik analýz. Pro určení fázového složení byla provedena rentgenová difrakční analýza. Morfologie prášků byla studována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Analýza specifického měrného povrchu byla použita pro zjištění velikosti částic a pro zjištění vhodných hodnot pro slinování byla provedena termická analýza.

Rentgenová analýza (RTG)

Využívá se difrakce rtg. záření na krystalech studované látky. Analýzou difraktogramu lze určit krystalografickou strukturu látky. Umožňuje identifikovat fázové složení a stanovit krystalické látky (fáze). Analýza byla provedena na přístroji RTG X'pert (Philips, Nizozemí).

Stanovení specifického měrného povrchu (BET)

BET (Brunauer-Emmett-Teller) izoterma je matematický vztah, který popisuje fyzikální absorpci plynů na tuhých materiálech při izotermických podmínkách. Poté se z této hodnoty dají určit např. velikost částic nebo míra poréznosti práškového materiálu. Analýza byla provedena na přístroji Chembet (Quantachrome, USA).

Simultánní termická analýza (STA)

Termická analýza nám umožňuje stanovit charakteristické teploty složitějších nekovových soustav. Dílčí metody termické analýzy registrují změny hmotnosti vzorku, uvolňování nebo pohlcování tepla, změny elektrické vodivosti atd. STA analýza provádí diferenční skenovací kalorimetrii (DCS) a termogravimetrii (TG) současně v průběhu jednoho ohřevu vzorku. DCS je založena na rozdílu elektrické energie přídatného zdroje, potřebné k vyrovnání teplotních

rozdílů mezi zahřívanou látkou a referenční látkou. TG nám umožňuje sledovat procesy, které jsou spojeny se změnou hmotnosti navážky buď při kontinuálním zvyšování teploty nebo v izotermickém režimu. Analýza byla provedena na přístroji STA 1500 (Thass, USA).

Analýza na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM)

SEM využívá pohyblivého svazku elektronů. Úzký svazek primárních elektronů je zaměřen na každé místo vzorku a interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzorku vznikají různě detekovatelné složky. Výsledný obraz pak vzniká pomocí signálů v detektoru podle charakteru povrchu vzorku. Analýza byla provedena na přístroji SEM - XL 30, Philips, (Nizozemí).

4.4 Příprava tuhé membrány

Příprava prášku pro lisování a lisování

Keramický prášek po kalcinaci byl smíchán s pěti hmotnostními procenty kyseliny olejové, která byla rozpuštěna ve 100 ml ethanolu. Dále byly přidány ZrO₂ kuličky. Míchání proběhlo v kulovém planetovém mlýnu značky Fritsch a trvalo 5 hodin. Po mletí byly kuličky odstraněny od suspenze pomocí síta a suspenze byla vysušena při 60°C. Vzniklá vysušená směs keramického prášku a kyseliny olejové byla rozemleta v třecí misce a připravena k lisování. Lisování připravené směsi proběhlo na stroji CJC 50 (RTS, s.r.o., Česká Republika), kde byla směs vytvarována do disku o rozměrech uvedených v tabulce 4.3.

Tabulka 4.3 Disky po lisování

Syntéza	hmotnost [g]	průměr [mm]	tloušťka [mm]
E167	1,82	28,20	1,01
E172	2,39	28,26	1,21
E168	1,81	28,27	1,01
E169	2,07	28,28	1,03
E170	2,26	28,23	1,06

4.5 Tepelné zpracování vylisovaných těles

U vzorků po lisování byla provedena vysokoteplotní reakce, aby došlo k vypálení pojiva. Reakce byla provedena při teplotě 800°C po dobu 2 hodin. Nárůst teploty byl nastaven na 60°C za hodinu. Dále byly vzorky slinovány při teplotě 1450°C po dobu 3 hodiny. V intervalu od 250-1450°C se teplota zvyšovala o 200 (600)°C/h. Při ochlazování byl v intervalu 1450-500°C pokles teploty 100°C/h (nebo samovolně).

4.6 Charakterizace připravených membrán

Měření hustoty

Měření hustoty slinutých vzorků bylo provedeno pomocí Archimedovy metody (ČSN EN 623-2). Nejprve byly vzorky vysušeny pod infralampou a zváženy. Poté se ve vakuu nechala do vzorků nasáknout smáčecí kapalina a určila se jejich hmotnost zvážením do stejné kapaliny. Jako kapalina byla použita deionizovaná voda, která obsahovala zředěný roztok smáčedla. Následně byl povrch vzorků zbaven kapaliny a vzorky byly zváženy na vzduchu. Nakonec se ze získaných hodnot vypočítala relativní hustota. Měření bylo provedeno na vahách Mettler AG 64 s přesností měření na 0,0001 g (Německo).

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Charakteristiky keramických prášků

Polymerační glycinová syntéza a vliv glycinu na vlastnosti prášků

Syntéza prášků byla provedena polymerační glycinovou syntézou. Cílem bylo získání jednofázové struktury a určení morfologie prášků.

Dusičnany zde slouží jako reaktanty a zároveň jako oxidační činidlo při spalování. Další potřebnou složkou pro tuto syntézu je glycin. Ten slouží jako komplexační činidlo, ale také jako palivo při spalování. Poměr glycinu a dusičnanů (GNP) má vliv na intenzitu a dobu hoření. Proto byly nejprve provedeny syntézy se stejnými výchozími látkami, ale rozdílným množstvím glycinu. Tyto syntézy jsou označeny jako E166 a E167. U syntézy E166 byl použit $\text{GNP} = 1$ a u E167 bylo $\text{GNP} = 5/9$.

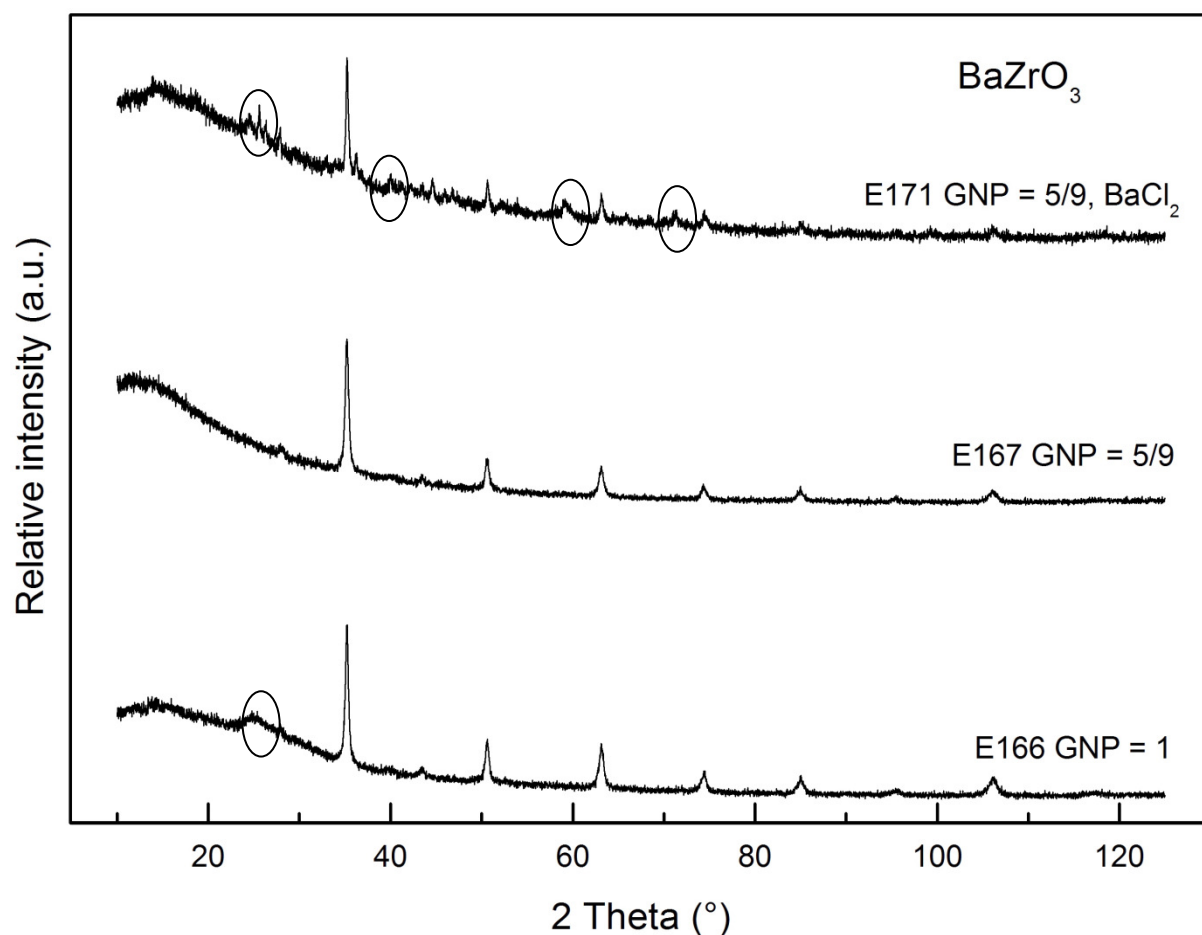
Na Obr. 5.1 jsou vyneseny difraktogramy těchto dvou produktů. Z grafu lze vyčíst, že množství použitého glycinu nemá výrazný vliv na fázové složení, ale u syntézy E166 je vidět malé množství nečistot a amorfní podíly produktu. V tabulce 5.1, kde jsou zaznamenány naměřené hodnoty z RTG analýzy, nejsou u syntéz E166 a E167 výrazné rozdíly. Protože u syntézy E167 byla doba spalování kratší a čistší výsledná struktura, u dalších syntéz byl použit poměr glycinu a dusičnanů 5/9.

Na Obr. 5.1 je uveden také difraktogram syntézy E171, u které byl použit jako výchozí látka chlorid barnatý. Z důvodu použití chloridu bylo nutné do syntézy přidat dusičnan amonný, který při spalování slouží jako dodatečné okysličovadlo. I u této syntézy byla získána perovskitová struktura, ale z grafu můžeme vidět, že prášek obsahuje více nečistot než ostatní dvě syntézy (BaCl_2 , ZrO_2).

V Tabulce 5.1 jsou také uvedeny velikosti částic získané polymerační glycinovou syntézou. Nejmenší velikosti částic bylo získáno u syntézy E166. U syntézy E171, kde byl jako výchozí látka použit chlorid barnatý, je hodnota velikosti částic větší než u syntéz E166 a E167.

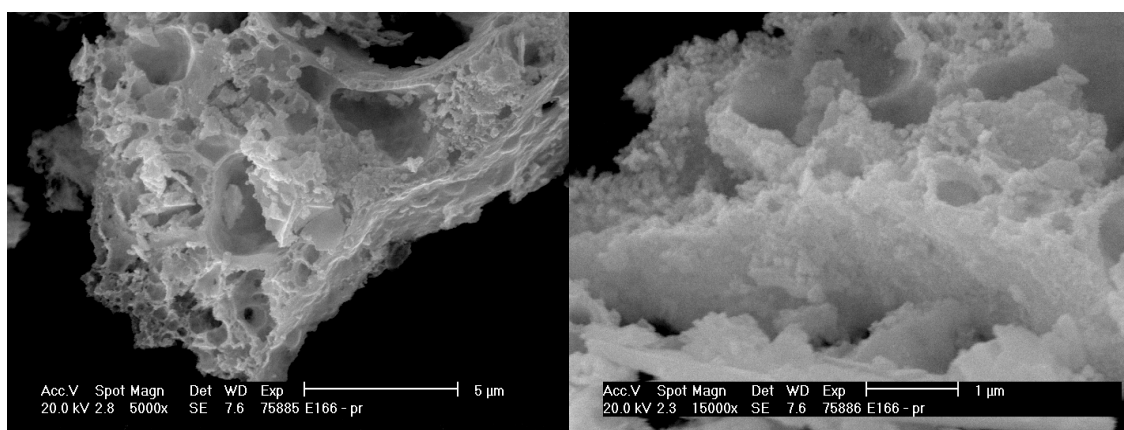
Tabulka 5.1 Fázové složení a velikost částic syntetizovaných prášků

Syntéza	Předpokládané složení	Struktura grupa	a [nm]	úhel [°]	Krystalická hustota [g/cm ³]	BET [m ² /g]	Velikost částic [nm]
E166	BaZrO ₃	kubická Pm-3m	4,19	90/90/90	6,24	9,60	100,20
E167	BaZrO ₃	kubická Pm-3m	4,19	90/90/90	6,22	7,00	137,72
E171	BaZrO ₃	kubická Pm-3m	4,19	90/90/90	6,35	1,40	674,82



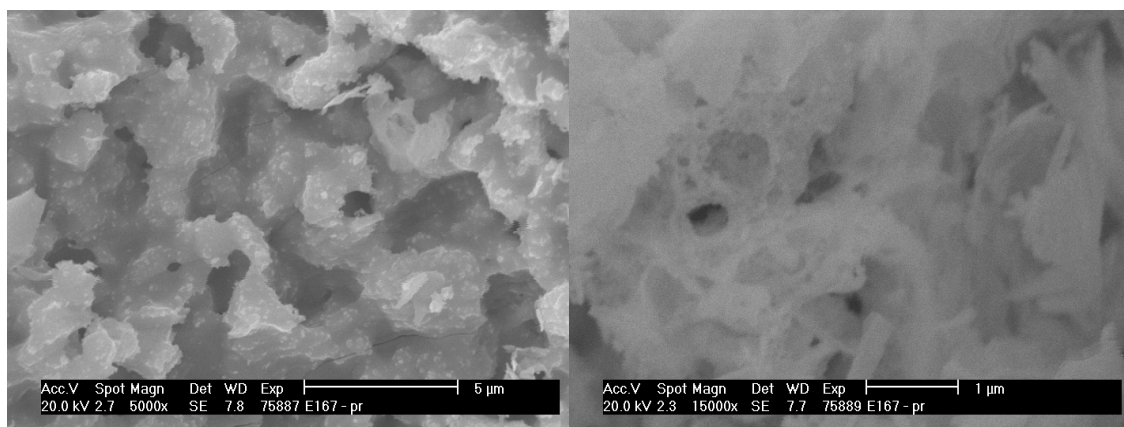
Obr. 5.1 Vliv použitého množství glycinu na fázové složení prášků E171, E167 a E166

Studie mikrostruktury syntetizovaných prášků byla provedena pomocí rastrovací mikroskopie. Morfologie syntéz E166 a E167 jsou zobrazeny na Obr. 5.2. Prášky jsou silně aglomerované a tvar jejich částic nelze přesně rozlišit



a)

b)



c) d)
Obr. 5.2 Morfologie syntetizovaných prášků: a) E166 (5000x), b) E166 (15000x), c) E167 (5000x), d) E167 (15000x)

5.2 Charakterizace keramických dopovaných prášků

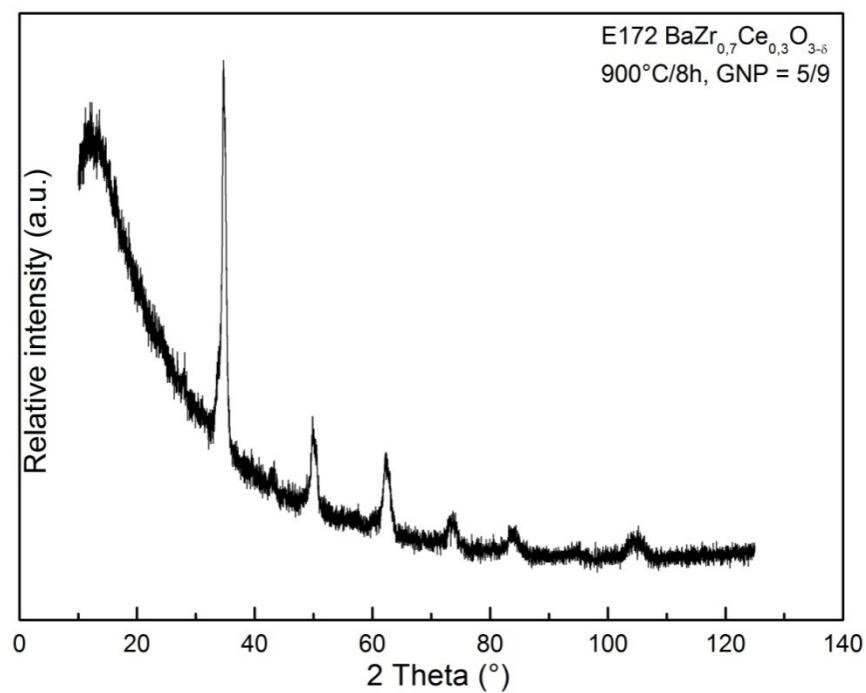
Glycinovou metodou byly připraveny syntézy E172, E168, E169 a E170. Můžeme říct, že v případě všech syntetizovaných struktur bylo zjištěno jednofázové složení.

V Tabulce 5.2 jsou uvedeny mřížové parametry a velikosti částic. Velikosti částic jsou u dopovaných syntéz prvky (Al^{3+} , Mn^{2+} a Fe^{3+}) větší než u syntéz E167 a E172.

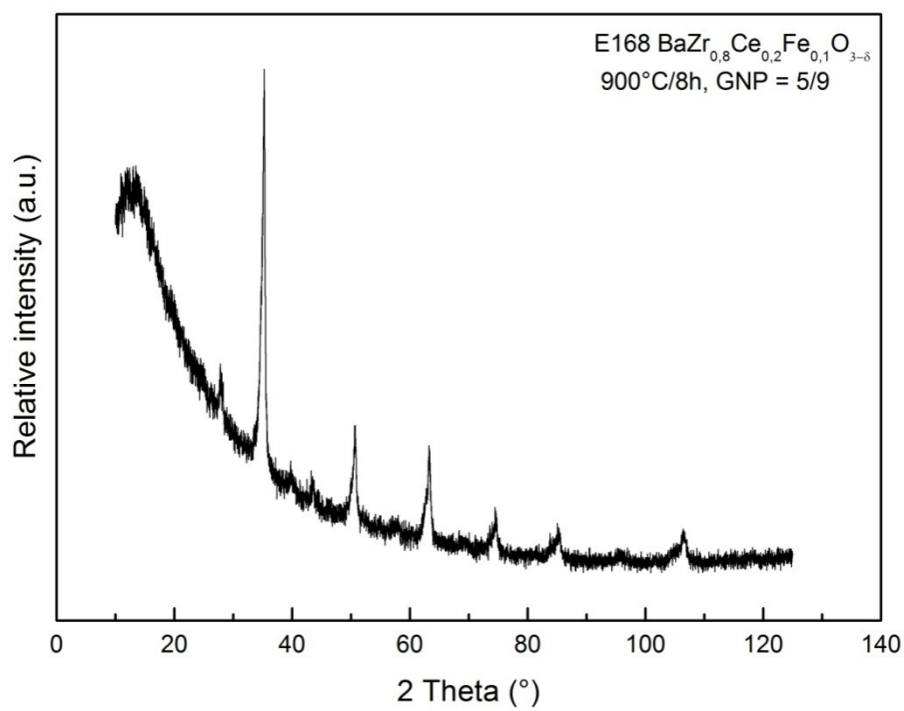
Na Obr. 5.3, 5.4, 5.5 a 5.6 jsou uvedeny difraktogramy pro zirkonáty dopované Ce, Fe, Al, a Mn. Z difraktogramů i mřížkových parametrů můžeme vidět, že fázové struktury jsou velmi podobné.

Tabulka 5.2 Fázové složení syntetizovaných prášků

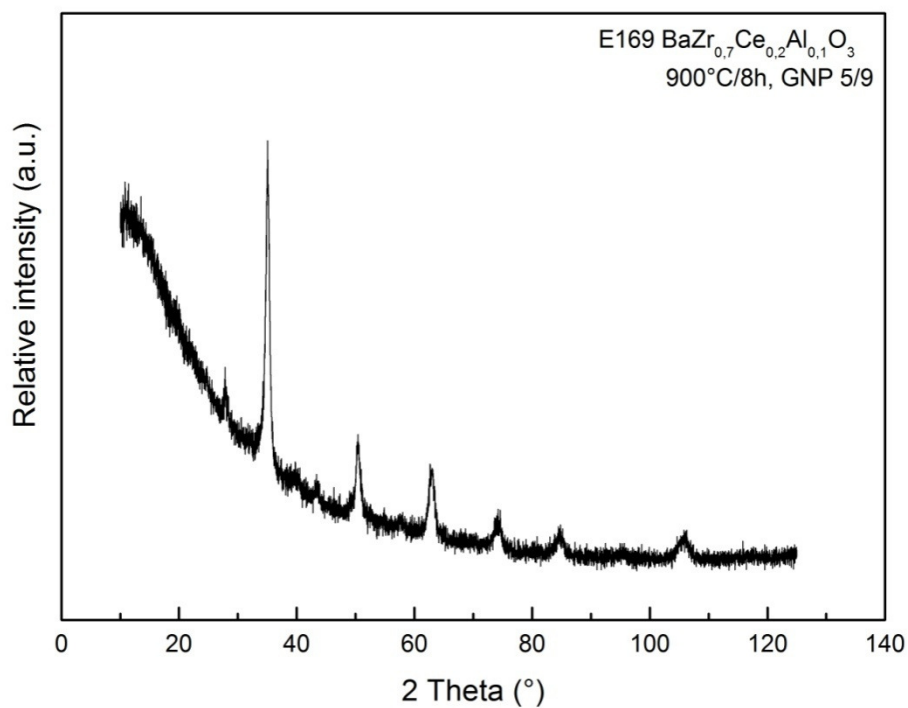
Syntéza	Předpokládané složení	Struktura grupa	A [nm]	úhel [°]	Krystalická hustota [g/cm^3]	BET [m^2/g]	Velikost částic [nm]
E167	BaZrO_3	kubická Pm-3m	4,19	90/90/90	6,22	7,00	137,72
E172	$\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_3$	kubická Pm-3m	4,23	90/90/90	6,16	7,15	136,32
E168	$\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	kubická Pm-3m	4,18	90/90/90	6,41	5,95	157,32
E169	$\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{2,95}$	kubická Pm-3m	4,20	90/90/90	6,31	6,30	150,86
E170	$\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$	kubická Pm-3m	4,18	90/90/90	6,41	6,05	154,78



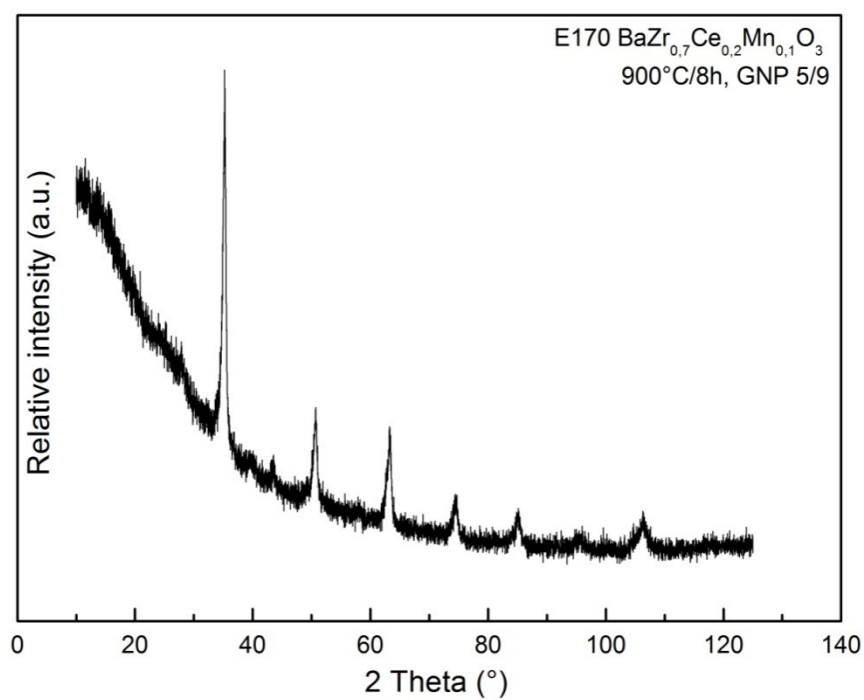
Obr. 5.3 Fázové složení syntézy E172



Obr. 5.4 Fázové složení syntézy E168



Obr. 5.5 Fázové složení syntézy E169



Obr. 5.6 Fázové složení syntézy E170

Při spalování polymerační glycinovou metodou došlo u dopovaných syntéz ke zbarvení popela, což bylo způsobeno použitými dopanty a zejména uhlíkem, který byl vypálen během vysokoteplotní reakce. Množství získaného popela a jeho zbarvení je uvedeno v Tabulce 5.3. Popel byl poté dán do pece, kde proběhla vysokoteplotní reakce v tuhé fázi. Při reakci došlo ke změně barvy prášků. Tato změna je zaznamenána také v Tabulce 5.3.

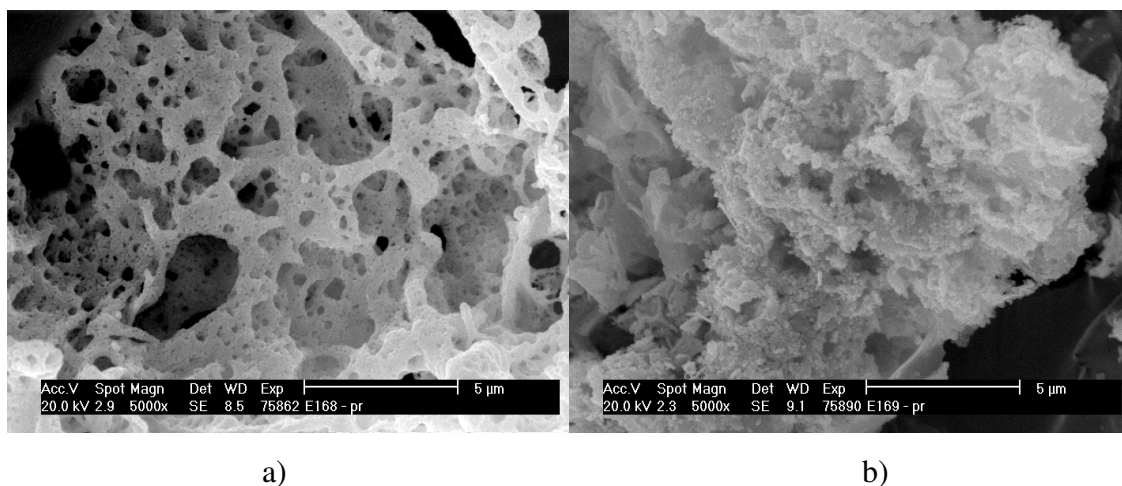


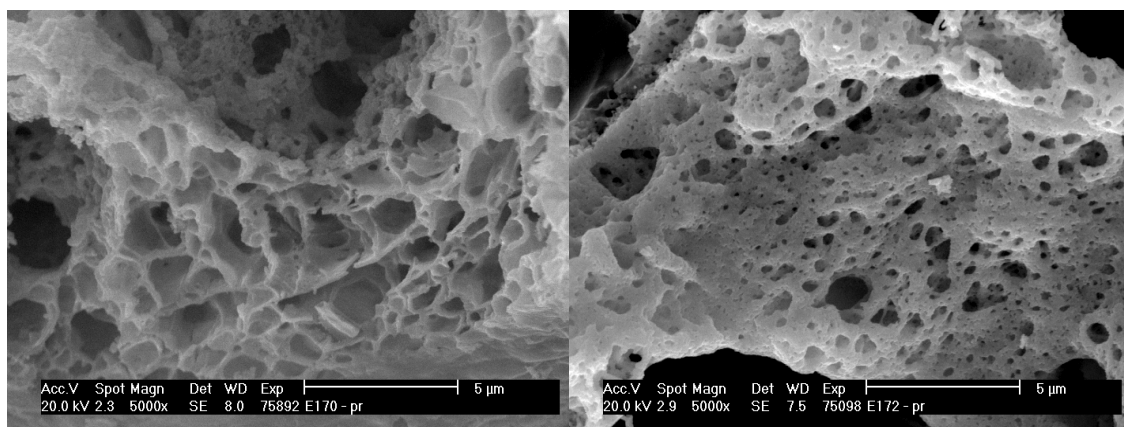
Obr. 5.7 Popel po spálení: a) E168 ($BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Fe_{0,1}O_3$), b) E169 ($BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Al_{0,1}O_3$)

Tabulka 5.3 Získané množství a barva popela po spalování a barva prášku po vysokoteplotní reakci v tuhé fázi

Syntéza	Množství popelu [g]	Barva popelu	Barva prášku po kalcinaci
E167	19,32	černý	bílý
E172	18,34	šedivý	žlutý
E168	19,85	žlutý	hnědozelený
E169	18,86	šedivěbílý	žlutý
E170	18,28	světle hnědý	hnědozelený

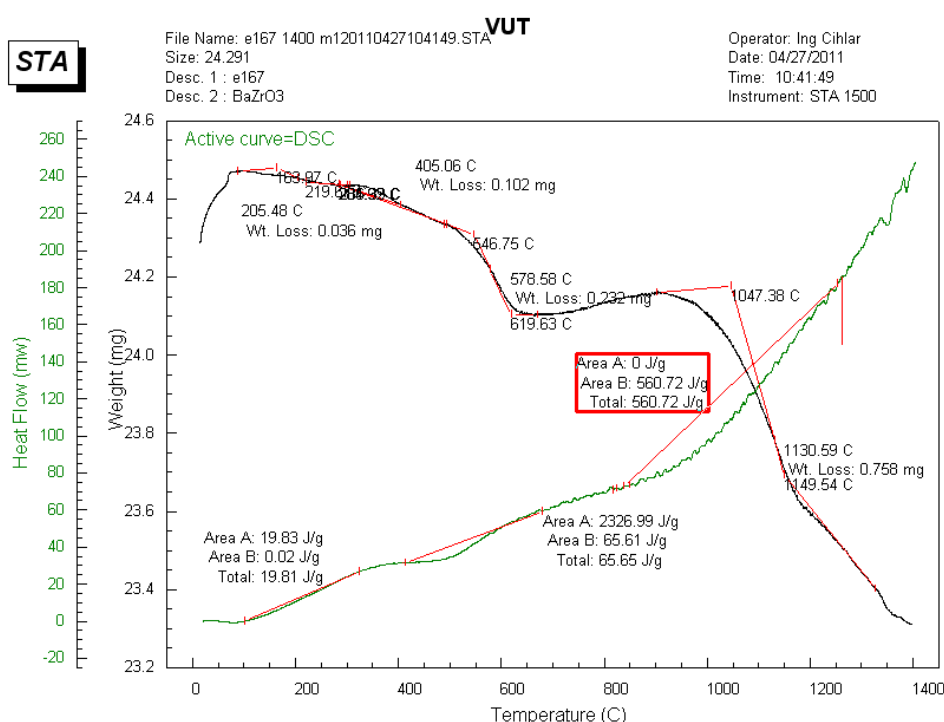
Na Obr. 5.8 jsou zobrazeny morfologie dopovaných syntéz a syntézy E172. Z Obr.5.8 lze usoudit, že dopovaný prvek měl vliv na aglomeraci prášku. Můžeme vidět, že při použití hliníku jako dopantu nedošlo k vytvoření kanálků, tak jako u ostatních syntéz.



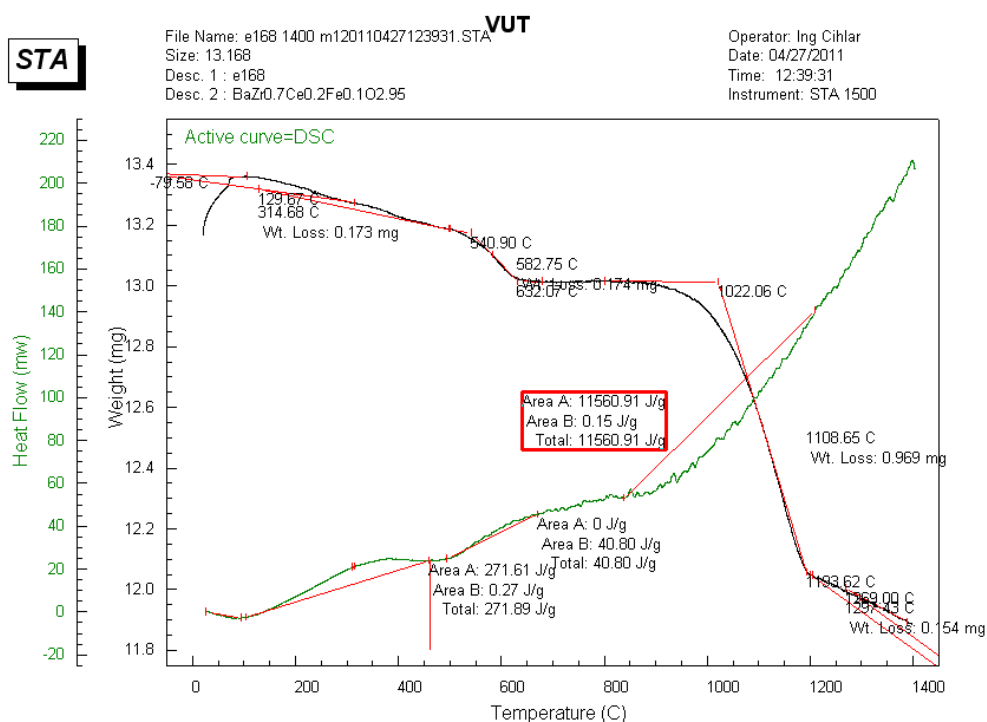


c) d)
Obr. 5.8 Morfologie syntetizovaných prášků: a) E168 ($BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Fe_{0,1}O_3$), b) E169 ($BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Al_{0,1}O_3$), c) E170 ($BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Mn_{,1}O_3$), d) E172 ($BaZr_{0,7}Ce_{0,3}O_3$)

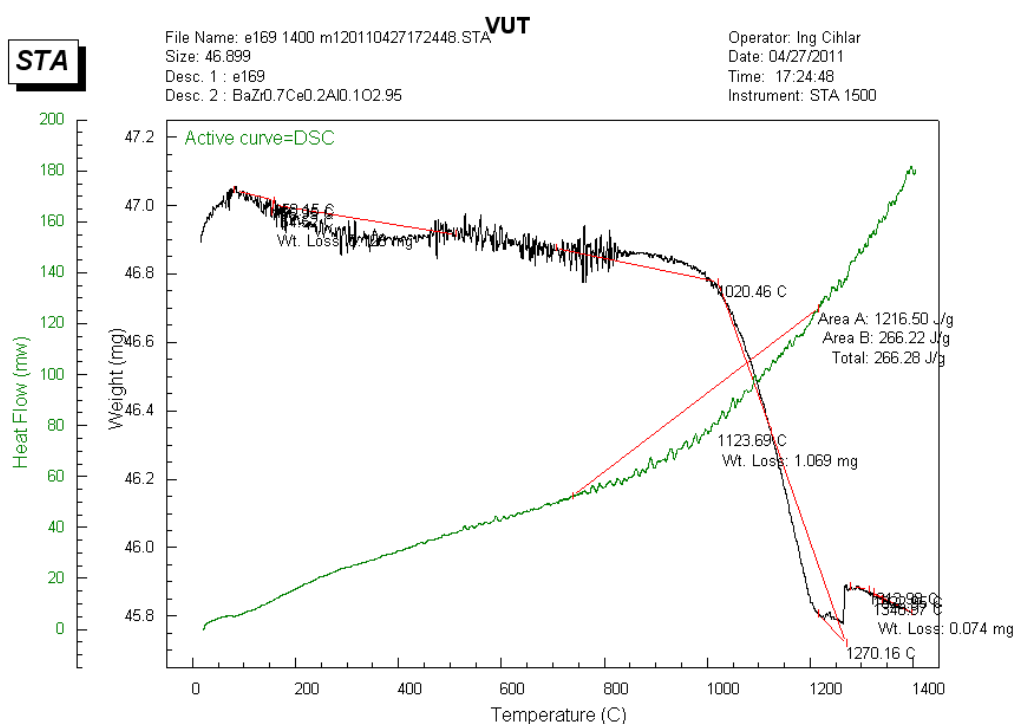
Na Obr. 5.9-13 je zobrazena termická analýza (závislost změny hmotnosti na teplotě) a diferenční skenovací kalorimetrie (závislost změny tepelného toku na teplotě). Z grafů je patrné, že se hmotnost s rostoucí teplotou snižuje, protože probíhá vypalování povrchově a vnitřně vázané vody. Při stále se zvyšující se teplotě může docházet k oxidaci zbytkového uhlíku, který se do materiálu dostal z glycinu. Pomocí této závislosti byla určena teplota vhodná pro slinování – 1450°C.



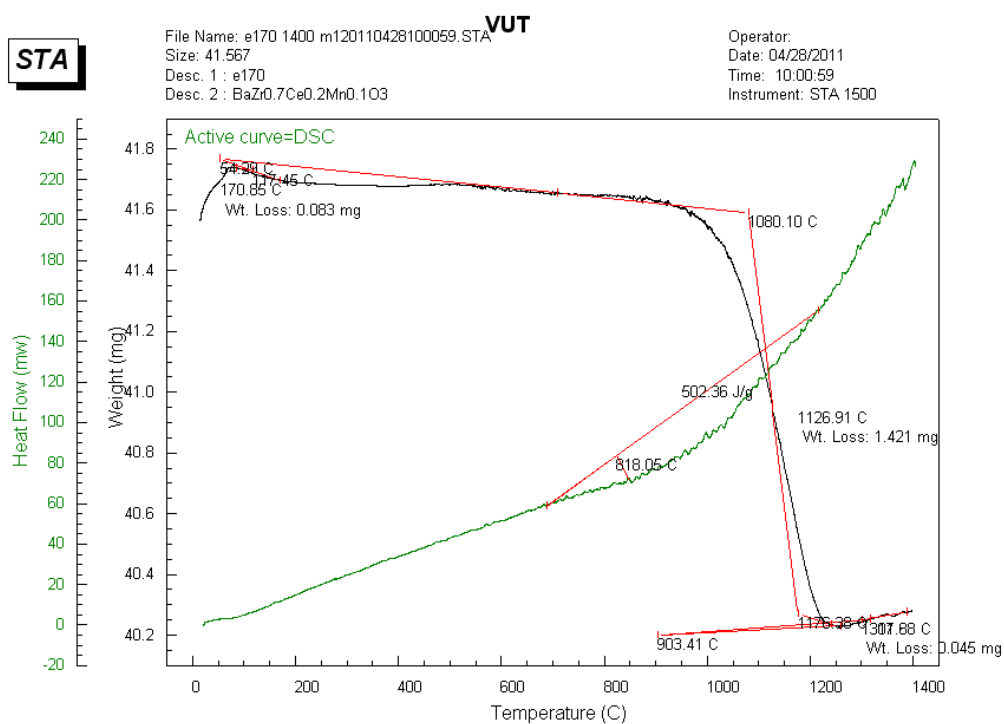
Obr. 5.9 STA analýza syntetizovaného prášku E167 ($BaZrO_3$)



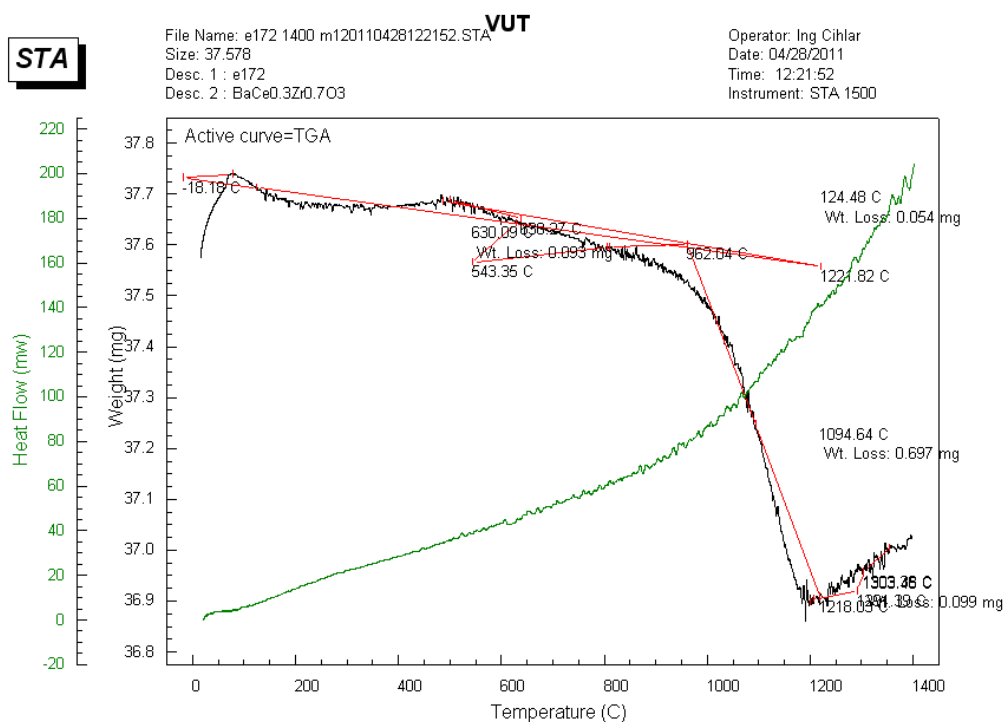
Obr. 5.10 STA analýza syntetizovaného prášku E168 (BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Fe_{0.1}O₃)



Obr. 5.11 STA analýza syntetizovaného prášku E169 (BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Al_{0.1}O₃)



Obr. 5.12 STA analýza syntetizovaného prášku E170 ($\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$)

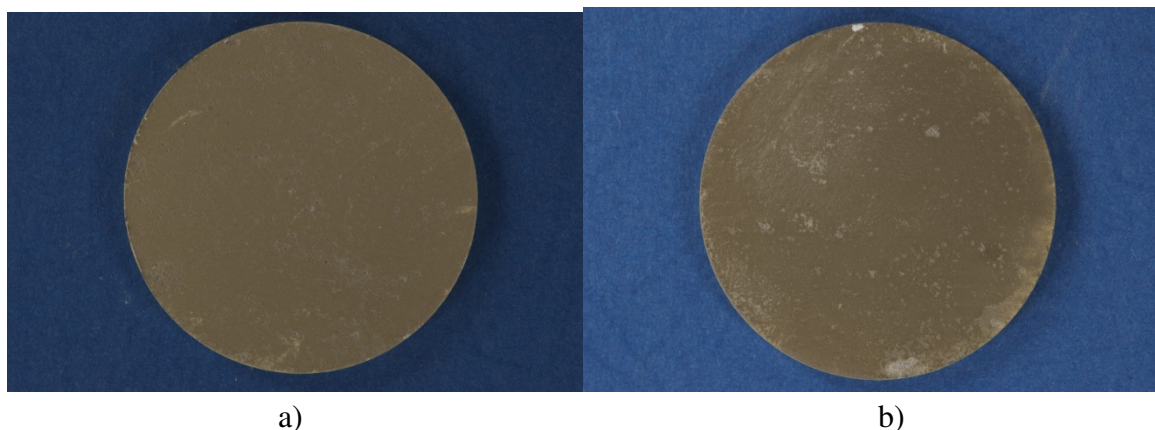


Obr. 5.13 STA analýza syntetizovaného prášku E172 ($\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_3$)

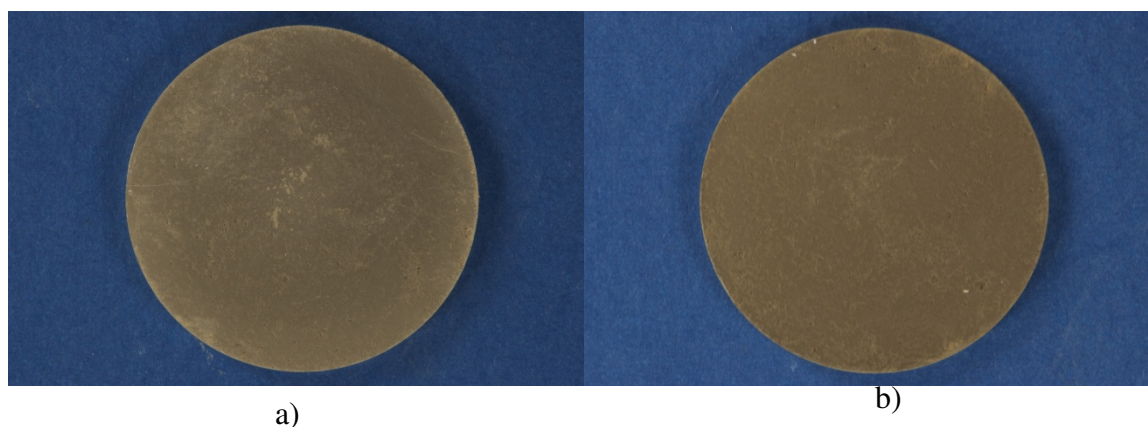
5.3 Charakterizace keramických membrán

Keramické prášky po přidání pojiva = kyseliny olejové byly připraveny pro tvarování. Lisování této směsi probíhalo bez obtíží. Ukázky vylisovaných disků jsou na Obr. 5.14.

Na Obr. 5.15 jsou zobrazeny disky po vypálení pojiva. Při vypalování pojiva nedošlo k výraznému smrštění, jak dokazuje Tabulka 5.4.



Obr. 5.14 Disky po lisování a) E168 ($BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Fe_{0,1}O_3$), b) E170 ($BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Mn_{0,1}O_3$)



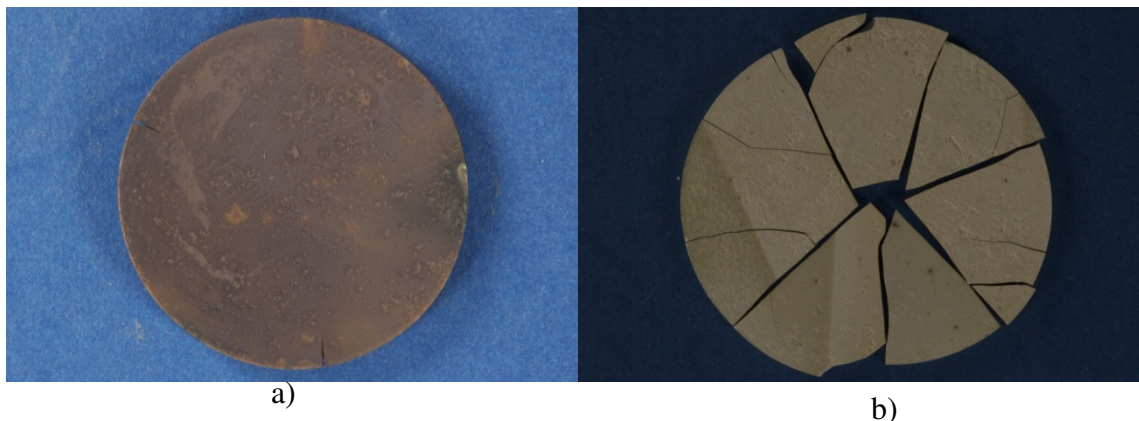
Obr. 5.15 Disky po kalcinaci a) E168 ($BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Fe_{0,1}O_3$), b) E170 ($BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Mn_{0,1}O_3$)

Tabulka 5.4 Smrštění disků po vypálení pojiva

Syntéza	průměru [%]	výšky [%]	hmotnost [%]
E167	1,82	1,51	0,83
E172	1,96	1,18	0,63
E168	2,05	0,59	1,46
E169	1,99	1,14	3,04
E170	2,39	5,94	8,72

Při slinování keramických membrán, došlo k popraskání na okrajích vzorku a u disku připraveného ze syntézy E172 k jeho úplnému zničení (Obr. 5.16). Důvodem mohlo být nesprávné zvolení teploty ohřevu a ochlazování při slinování. Určit správné teploty je u perovskitových materiálů složité, protože mají nestechiometrickou strukturu. Množství

kyslíku, který absorbovala membrána proudilo do membrány při ochlazování, bylo velké. Změnu rozměrů způsobená absorpcí kyslíku disk nevydržel a došlo k jeho popraskání.



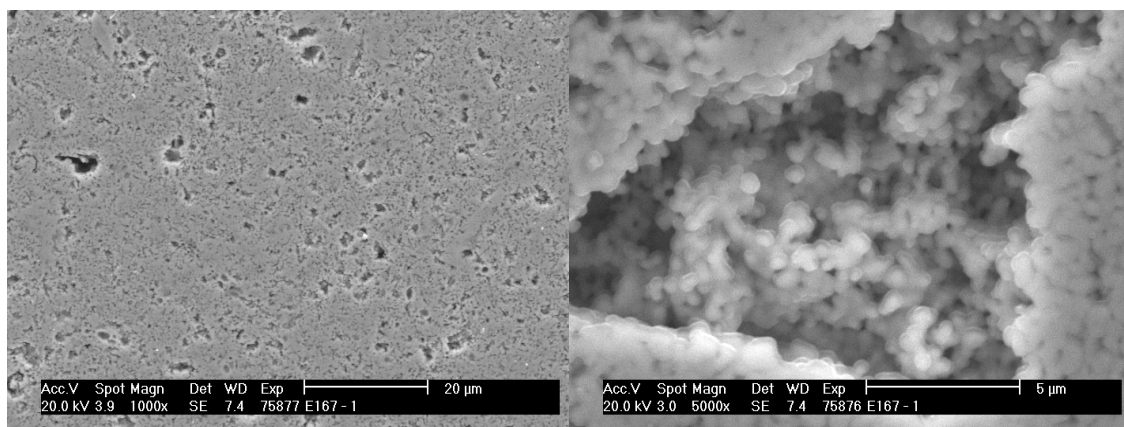
Obr. 5.16 Disky po slinování: a) E170 ($(\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3)$), b) E172 ($(\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_3)$)

V Tabulce 5.5 jsou uvedeny hodnoty objemové hustoty po lisování, teoretické a relativní hustoty a pórovitost připravených keramických membrán po slinování. Dosažené hodnoty hustoty po slinování jsou nízké, což mohlo být způsobeno tvarem a velikostí zrna. Zvýšení hustoty by bylo možné zvýšením teploty a tlaku při slinování, neboť zirkonáty a ceráty slinují obvykle obtížně.

Tabulka 5.5 Výsledné hustoty keramických disků

Syntéza	Relativní hustota po lisování [%]	Teoretická hustota [g/cm^3]	Relativní hustota [%]
E167	46,6	6,2	71,4
E172	22,6	6,2	81,2
E168	30,3	6,3	82,7
E169	24,8	6,3	93,5
E170	22,1	7,0	77,5

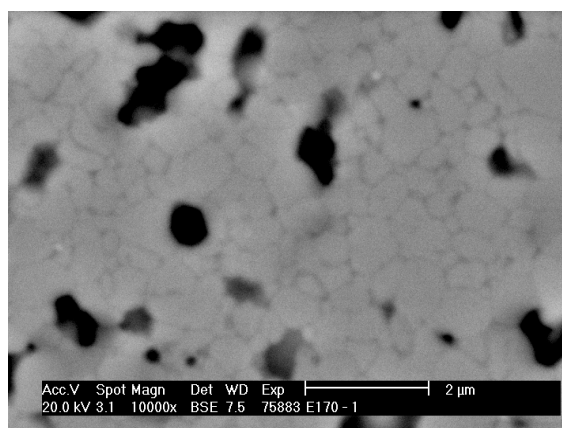
Příprava výbrusu pro rastrovací elektronovou mikroskopii byla problematická, protože membrány měly nízkou hustotu, bylo obtížné jejich broušení a leštění. Pro broušení a leštění bylo použito etanolu jako médium, PEG 6000 jako mazivo a diamantové spreje s velikostí částic 9, 3 a 1 μm jako brusivo. Na Obr. 5.17-19 jsou zobrazeny mikrostruktury tepelně naleptaných výbrusů membrán po slinování (tepelné leptání - 1400°C/5 min). Z obrázků je patrné, že se ve struktuře vyskytují póry, což je pravděpodobně následkem nedokonalého zhuštění membrán a zvolení nevhodného slinovacího režimu. Dále můžeme říci, že zrna jsou kulovitého tvaru o velikosti zrn přibližně 0,67 μm .



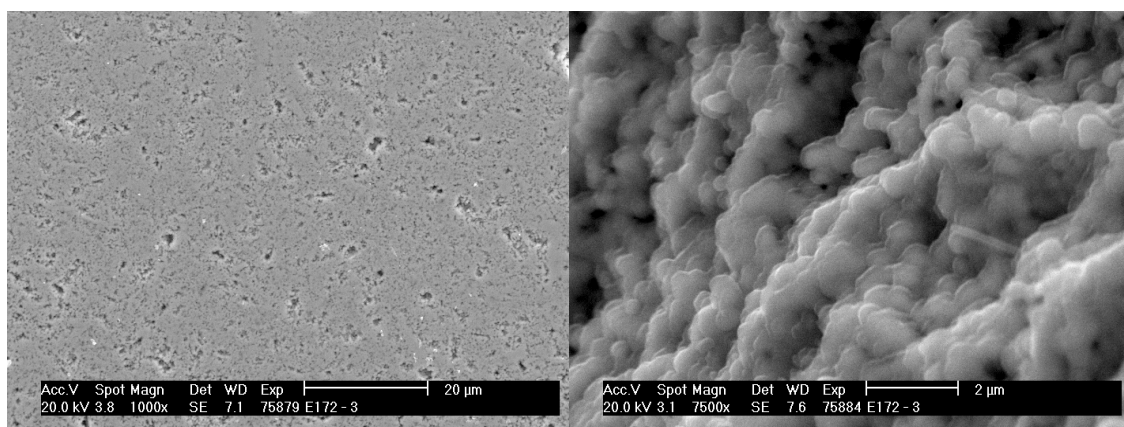
a)

b)

Obr. 5.17 Mikrostruktury keramické membrány E167-BaZrO₃ (po slinování): a) 1000x, b) 5000x



Obr. 5.18 Mikrostruktura keramické membrány E170-BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Mn_{0,1}O₃ (po slinování), 10000x



a)

b)

Obr. 5.19 Mikrostruktury keramické membrány E172- BaZr_{0,7}Ce_{0,3}O₃ (po slinování): a)1000x, b)7500x

6 ZÁVĚR

Na základě poznatků z vypracované teoretické rešerše byly provedeny syntézy polymerní glycinovou metodou k zjištění vhodného poměru glycinu a dusičnanu. U syntézy, kde bylo použito poměru 5/9 byla získána o něco čistší struktura a doba spalování byla výrazně kratší. Proto u dalších syntéz, které byly dopovány, byl použit poměr glycinu a dusičnanu 5/9. Jako dopanty byly použity cer, železo, hliník a mangan.

Dosažené výsledky syntéz dopovaných struktur při molárním poměru Glycinu/Dusičnanům 5/9 byly úspěšné. U všech syntéz se podařilo získat jednofázové složení s kubickou strukturou a velikostí částic kolem 150 nm.

Byly připraveny bezdefektní vylisovaná tělesa o hustotě pohybující se od 22-47% t.h. Tyto disky po slinutí dosahovaly relativní hustoty v rozmezí 71-94% t.h.. Z literatury je známo, že zirkonáty a ceráty slinují obtížně bez použití vysokých teplot a tlaků. Proto může být relativní hustota 94% t.h. získaná u struktury Ba-Zr-Ce-Al-O považována za dobrý výsledek práce.

Studium přípravy keramických membrán na bázi zirkonátů-cerátů bez defektů o relativní hustotě nad 90% t.h., mechanických a elektrických vlastností těchto membrán by mohlo být námětem navazující diplomové práce.

7 SEZNAM LITERATURY

- [1] CZEMP *Membrány a membránové procesy Výzkum, vývoj, výroba a využití v ČR* [online]. 2009 [cit. 2011-05-10]. Dostupné z WWW: <www.czemp.cz/download/studie_membrany_a_membranove_procesy.pdf>.
- [2] VŠCHT Praha. *Separace v biotechnologiích* [online], 2005 [cit. 2011-05-08]. Dostupný z [www:](http://eso.vscht.cz/cache_data/1157/www.vscht.cz/kch/kestazeni/sylaby/separ.pdf) <http://eso.vscht.cz/cache_data/1157/www.vscht.cz/kch/kestazeni/sylaby/separ.pdf>.
- [3] SCHLOSSER, Radek. *Katalytické chování keramických katalytických materiálů*. Brno, 2009. 40 s. Bakalářská práce na Fakultě strojínského inženýrství na Ústavu materiálového inženýrství. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
- [4] KAŠTIL, Jaroslav. *Termoplastické vytlačování keramických materiálů s iontovou a smíšenou vodivostí*. Brno, 2009. 54 s. Bakalářská práce na Fakultě strojínského inženýrství na Ústavu materiálového inženýrství. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Trunec, Dr.
- [5] CIHLÁŘ, J. - TRUNEC, M. Vodivé keramické materiály pro elektrochemické a energetické aplikace. *Sklář a keramik : odborný časopis pro průmysl skla, keramiky a bižuterie*, 2006, roč. 56, č. 12, s. 327-330. ISSN 0037-637X.
- [6] Metlík, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. Praha: Nakladatelství BEN - technická literatura, 2006. 80-7300-189-6.
- [7] LENNTECH *Ceramic membranes* [online], 8. květen 2011 [cit. 2011-05-08]. Dostupný z [www:](http://www.lenntech.com/ceramic-membranes.htm) <<http://www.lenntech.com/ceramic-membranes.htm>>.
- [8] KANG, Li. *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. London : Wiley, John & Sons, Incorporated, 2007. 316 s.
- [9] DECHEMA. *Development of an inherently safe* [online], 2009 [cit. 2011-05-10]. Dostupný z [www:](http://kwi.dechema.de/Chemische+Technik/Technische+Chemie/Aktuelle+Vorhaben/Direktsynthese+von+Wasserstoffperoxid.html) <<http://kwi.dechema.de/Chemische+Technik/Technische+Chemie/Aktuelle+Vorhaben/Direktsynthese+von+Wasserstoffperoxid.html>>.
- [10] Cder.cz. *GenHyPEM : an EC-supported STREP program on high pressure PEM water electrolysis* [online], 2006 [cit. 2011-05-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.cder.cz/A2H2/Medias/Download/Proc%20PDF/PARALLEL%20SESSIONS/%5BS05%5D%20Production%20-%20Water%20Electrolysis/14-06-06/393.pdf>>.
- [11] Heitner-Wirguin, C.. *Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications"*. *Journal of Membrane Science.*, 1996, 120: 1–33.
- [12] Chick LA, Maupin GD, Pederson LR. *Glycine-nitrate synthesis of a ceramic-metal composite*. *Nanostructured Materials*. 1994;4;603.
- [13] RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. 2nd edition. New York: Routledge, 2003. ISBN 978-0-203-91226-3.
- [14] Oficiální výukové stránky Ústavu materiálových věd a inženýrství FSI VUT <http://ime.fme.vutbr.cz/Files/Kestazeni/Technologie%20nekovovych%20materialu.pdf>
- [15] Mauritz Research Group. *Sol-Gel Chemistry* [online]. 2000 [cit. 2011-05-22]. Dostupné z: <<http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>>.
- [16] Goldschmidt VM. *Geochemische Verterlungsgesetze der Elemente*. Oslo: Norske Videnskap, 1927

- [17] Chatterjee, K. D., Ghosh, S. K., Reed, J. S., Walker, W. J. Jr., Doshi, D. H. *Binder coagulation casting* [online]. U.S. patent č. 5 900 201, 4. května 1999. Dostupné z: <http://www.patentstorm.us/patents/5900201-description.html>
- [18] RICHERSON, D.W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. 2. vyd. New York: Marcel Dekker, 1992. 860 s. ISBN 0-8247-8634-3.
- [19] Jhemernik. *Prášková metalurgie* [online], 2005 [cit. 2011-05-08]. Dostupný z WWW: <<http://jhamernik.sweb.cz/Metalurgie.htm>>.
- [20] Wikimedia. Kristallstruktur Perovskit [online]. Poslední verze 21.1.2009 [cit. 2011-05-22] Dostupné z: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kristallstruktur_Perovskit.png?uselang=de>
- [21] Fuelcell. What Is A Fuel Cell? [online], [cit. 2022-05-25]. Dostupné z <http://www.fuelcell.gr/index_eng.html>
- [22] Islam, M.S., et al., *Defects and protons in the CaZrO₃ perovskite and Ba₂In₂O₅ brownmillerite: computer modelling and EXAFS studies*. Solid State Ionics, 2001. 145(1-4): p. 333-338.
- [23] Pena M. A., Fierro JLG. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Review.*, 2001;101:1981.
- [24] TWU, J., GALLAGHER, P.K. *Properties and applications of perovskite-type oxides : Preparation of Bulk and Supported Perovskites*. [s.l.] : CRC Press, 1992. ISBN 9780824787868. 1, s. 1-24.
- [25] SMYTH, D.M. *Properties and applications of perovskite-type oxides : Oxidative Nonstoichiometry in Perovskite Oxides*, CRC Press, 1992. ISBN 97808247. s. 47-72.
- [26] BASILE, A. *Hydrogen Production Using Pd-based Membrane Reactors for Fuel Cells*. Springer Science+Business Media, LLC 2008
- [27] Liang, J., et al., *Protonic and Electronic Conductivities and Hydrogen Permeation of SrCe_{0.95-x}Zr_xTm_{0.05}O_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.40) Membrane*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010. 18(3): p. 506-510.
- [28] Jeon, S.Y., et al., *Hydrogen Separation by Pd-CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} Cermet Composite Membranes*. Separation and Purification Technology. In Press, Accepted Manuscript.
- [29] Zhu, Z., et al., *Synthesis and hydrogen permeation of Ni-Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} metal-ceramic asymmetric membranes*. International Journal of Hydrogen Energy. In Press, Corrected Proof.

8 SEZNAM ZKRATEK

PEM	Polymerní elektrolytické membrány
E166	BaZrO_3
E167	BaZrO_3
E168	$\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$
E169	$\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{2,95}$
E170	$\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$
E171	BaZrO_3
E172	$\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_3$
GNP	poměr glycinu a dusičnanu
RTG	rentgenová analýza
BET	Brunauer-Emmett-Teller izoterma
STA	simultánní termická analýza
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
DCS	diferenční skenovací kalorimetrie
TG	termogravimetrie